

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-267546

**(43)Date of publication of application : 01.11.1990**

(51)Int.Cl.

G03C 5/29

**G03C 5/31**

(21)Application number : 01-090064

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1989

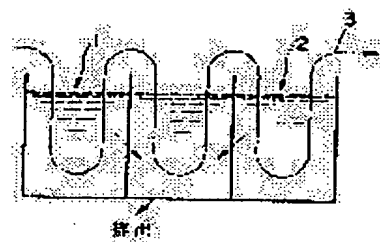
(72)Inventor: NAKAMURA TAKASHI

## (54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To allow the processing to obviate the generation of a degradation in sensitivity and fogging by respectively filling required 1st and 2nd development replenishers into developing tanks of front and rear stages and increasing the pH of the developer in the tank of the rear stage.

**CONSTITUTION:** An exposed silver halide photosensitive material 3 is developed by the developer contg. developing agents in the 1st to 3rd developing tanks, etc. The 1st development replenisher essentially consisting of the developing agent is replenished in the 1st tank of the front stage and the 2nd development replenisher essentially consisting of an alkaline agent is replenished into the 3rd tank of the rear stage. The developer of the 1st tank and the 2nd tank are allowed to flow over into the 2nd tank and are discharged therefrom. The pH of the developer in the developing tank of the rear stage is made higher than the pH of the developer in the developing tank of the front stage by this replenishment. The degradation in the sensitivity is thus effectively prevented and the development processing to obviate the generation of the development fogging is executed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**[Date of final disposal for application]**

[Patent number]

**[Date of registration]**

**[Number of appeal against examiner's decision of rejection]**

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**[Date of extinction of right]**

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-267546

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 5/29  
5/31

識別記号

庁内整理番号

8910-2H  
8910-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料の処理方法

⑯ 特 願 平1-90064

⑰ 出 願 平1(1989)4月10日

⑱ 発 明 者 中 村 敏 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料の処理  
方法

2. 特許請求の範囲

露光済のハロゲン化銀感光材料を複数槽からなる現像槽において現像主薬を含有する現像液で現像するにあたり、該現像槽の前段の槽に現像主薬を主とする第1現像補充液を補充し、後段の槽にアルカリ剤を主とする第2現像補充液を補充して後段の槽内の現像液のpHを前段の槽内の現像液のpHよりも高めて現像することを特徴とするハロゲン化銀感光材料の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、黑白フィルム、黑白ペーパー、カラーフィルム、カラーペーパーなどのハロゲン化銀感光材料を現像処理する方法、特に感度低下がなく、現像カブリを抑制することができる現像方法に関するものである。

〔従来の技術〕

現像液を収容した現像槽でハロゲン化銀感光材料を黑白現像または発色現像する際、現像特性の均一化を図るために、ハロゲン化銀感光材料の処理量に応じて新鮮な現像液を補充し、疲労した現像液をオーバーフロー等により現像槽から排出している。これは、ハロゲン化銀感光材料の現像処理量が多くなるにつれて、ハロゲン化銀感光材料からの溶出に起因する、現像液中のハロゲンイオンの濃度が高くなって、該ハロゲンイオンが現像液の現像活性を低下させるからである。従って、例えば現像液中に現像主薬がかなり残存するにもかかわらず、現像活性が低下して感度の低下を招

来し、現像カブリを起こすので、該現像液を廃棄しているのが現状である。

一方、通常の現像処理は1つの槽で行われているのが現状であり、現像の効率を向上させるために複数槽からなる現像槽（多段現像槽）を使用することが試みられている。この場合、感光材料が導入される最初の槽（前段の槽）に新鮮な現像液を補充し、オーバーフロー液を順次つぎの槽に導入する方法が好ましいと考えられるが、この方法だと処理につれて現像処理された感光材料の感度が低下するという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明は、感度の低下や現像カブリを生じることがない現像処理方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ハロゲン化銀感光材料を現像処理するにあたり、補充する現像液を2つにわけ、複数の現像槽の後段の槽にアルカリ剤を主とする現像液を補充して液のpHを上昇させると、感度の低下

像補充液を補充し、最終槽またはこれに近接する槽に第2現像補充液を補充して後段の槽内の現像液のpHが前段の槽内の現像液のpHよりも0.5以上、好ましくは1.0以上高くなるようにする。この際、最終現像槽のpHを12.5～14に維持するのがよい。

上記pHを上昇させるために第2現像補充液に添加するアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属水酸化物やアンモニアなどがあげられ、これらをそのまま又は濃度の高いもの、例えばアルカリ金属水酸化物40g以上を水1ℓに溶解させたものを使用するのが好ましい。尚、第2現像補充液には、上記アルカリ剤に加えて後述する現像液に通常添加する種々の添加剤を添加することができる。このうち水酸化ナトリウムまたはリン酸3ナトリウムを0.2～20重量%（以下、%と略称する）、好ましくは1～8%含有させる。ただし、現像主薬を添加する場合には、第1現像補充液に添加する量より少量、好ましくは第1現像補充液に添加する

(2)

や現像カブリ現象を防止でき、上記課題を効率よく解決できるとの知見に基づいてなされたのである。

すなわち、本発明は、露光済のハロゲン化銀感光材料を複数槽からなる現像槽において現像主薬を含有する現像液で現像するにあたり、該現像槽の前段の槽に現像主薬を主とする第1現像補充液を補充し、後段の槽にアルカリ剤を主とする第2現像補充液を補充して後段の槽内の現像液のpHを前段の槽内の現像液のpHよりも高めて現像することを特徴とするハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供する。

本発明で使用する現像液としては、黑白現像液、染色現像液（反転カラーに用いられる現像液も含む）があげられる。

本発明では複数槽からなる現像槽、つまり2槽以上、好ましくは3槽以上、特に好ましくは3～5槽の上方解放型の槽からなる現像槽に、通常の現像液（母液）を満たした後、処理される感光材料が最初に導入される槽である第1槽目に第1現

量の1/2以下とするのがよい。

一方、第1現像補充液には主として現像主薬を含有させる。ここで、現像主薬としては、使用する現像液の母液に添加する現像主薬の全量、または1/1.5以上の量を添加する。具体的には、現像主薬を0.1～3%、好ましくは0.3～2%含有させるのがよい。尚、第2現像補充液に現像主薬を含有させる場合、第1現像補充液中の現像主薬/第2現像補充液中の現像主薬（重量比）が2/1～1000/1、好ましくは5/1～50/1とするのがよい。さらに、第1現像補充液に保恒剤を0.05～2%、好ましくは0.1～1%含有させるのがよい。また、後述のキレート剤、好ましくはホスホン酸類、特に好ましくはエチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸又は塩を0.2～10g/ℓ、好ましくは0.5～3g/ℓ含有させるのがよい。さらに、第1現像補充液には、前記キレート剤を含有させ、第2現像補充液にはキレート剤を含有させないのが好ましい。第1現像補充液のpHは現像液の母液と同じ

でもよく、通常8～12、好ましくは9～11.5に調製する。第1現像補充液には、前記添加物以外に後述の現像液に通常添加することができる種々の添加剤を添加含有させることができる。

本発明では、第1現像補充液を第1槽に添加(補充)する。該補充量は、処理される感光材料に付着して第2槽に持ち出される量の1～6倍とするのがよく、また第2槽にオーバーフローされる量と処理される感光材料に付着して第2槽に持ち出される量の合計量となる量とされる。ちなみに、第2槽にオーバーフローされる量を処理される感光材料に付着して第2槽に持ち出される量の0.05～4倍、好ましくは0.1～2倍とするのがよい。第2現像補充液は、複数からなる現像槽の最終槽または該槽に近接する槽に補充する。特に好ましくは最終槽に補充するのがよい。第2現像補充液の補充量は、処理される感光材料に付着して槽の外に持ち出される量の0.1～2倍とするのがよい。

本発明では、向流方式でオーバーフロー液を次

(3)の槽に導入する方法によるのが好ましいが、並流方式でオーバーフロー液を次の槽に導入する方法若しくは両者併用方式でもよい。要は第1現像補充液を第1槽に補充、第2現像補充液現像槽の最終槽または該槽に近接する槽に補充して最終槽のpHを12.5～14に維持すればよい。

本発明では、上記方法によって現像処理されるので、最終的に使用済の現像液は、最終槽からのオーバーフロー液として廃棄される。尚、並流方式の場合には、第1槽からのオーバーフロー液として廃棄され、また両者併用方式の場合には、中間の槽からのオーバーフロー液を廃棄する。

本発明の現像方法の好ましいものとして次の工程が例示される。

- (1) 3槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第3槽に第2現像補充液補充  
第3槽のオーバーフロー液排出
- (2) 3槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第3槽に第2現像補充液補充  
第2槽のオーバーフロー液排出

(第1槽と第3槽のオーバーフローを第2槽へ)

- (3) 4槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第4槽に第2現像補充液補充  
第4槽のオーバーフロー液排出
- (4) 4槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第3槽に第2現像補充液補充  
第4槽のオーバーフロー液排出
- (5) 4槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第4槽に第2現像補充液補充  
第3槽のオーバーフロー液排出  
(第2槽と第4槽のオーバーフローを第3槽へ)
- (6) 5槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第5槽に第2現像補充液補充  
第5槽のオーバーフロー液排出
- (7) 5槽構成：第1槽に第1現像補充液補充  
第4槽に第2現像補充液補充  
第5槽のオーバーフロー液排出
- (8) 5槽構成：第1槽に第1現像補充液補充

第5槽に第2現像補充液補充  
第4槽のオーバーフロー液排出  
(第3槽と第5槽のオーバーフローを第4槽へ)

本発明の現像方法を用いて感光材料を処理する方法を次に例示する。

- (1) 現像－漂白定着－水洗－乾燥
- (2) 現像－漂白定着－安定化－乾燥
- (3) 現像－漂白－定着－水洗－乾燥
- (4) 現像－漂白－定着－安定化－乾燥
- (5) 現像－漂白－定着－水洗－安定化－乾燥
- (6) 現像－漂白定着－水洗－安定化－乾燥
- (7) 黑白現像－水洗－反転－カラー現像－水洗－漂白－定着－水洗－安定化

上記処理工程において現像と漂白の間に水洗を設けることができる。さらに、必要に応じて停止、調整、中和などの工程を適宜設けることができる。尚、黑白感光材料の場合には、上記(3)～(5)において、漂白工程と安定化工程を除くことができる。

次に、本発明の処理方法において使用する処理

液について説明する。

#### 現像処理

本発明では、現像液（母液）として発色現像液又は黑白現像液を用いる。

このうち、発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。上記発色現像主薬は現像液中0.1～5重量%、好ましくは0.3～1.0%含有させるの

(4) がよい。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カチコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン（1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン）類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホス

ホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ（*o*-ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を代表例として上げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-*p*-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液の母液のpHは一般的には8～12、好ましくは9～10.5で

ある。

#### 漂白及び／又は定着処理（脱色処理）

発色現像後、通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の後に定着処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄（Ⅲ）、コバルト（Ⅲ）、クロム（Ⅵ）、銅（Ⅱ）などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（Ⅲ）もしくはコバルト（Ⅲ）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭

素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤として、具体的には、米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号、リサーチ・ディスクロージャーNo17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載

(5) のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；臭化物イオン等があげられる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きいので好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は盛材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

#### 水洗及び／又は安定化処理

上記脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248-253(1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に

用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、山口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

使用する水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法を用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理す

(6)

る場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終溶として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定溶を挙げることができる。この安定溶にも各種キレート剤や防曇剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明の方法で処理される感光材料としてはカラー感光材料の他黑白感光材料がある。例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用ネガもしくはポジフィルム、直接ポジカラー感光材料などの他に、X線フィルム、印刷用感光材料、マイクロフィルム、撮影用黑白フィルムなどを挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤として公知のものはいずれも用いることができる。カラープリント用感光材料の場合は塩化銀乳剤（迅速処理のためには塩化銀が90モル%以上が好ましい）、撮

影用カラー感光材料の場合は沃臭化銀乳剤（沃臭銀の含有量は2～15モル%が好ましい）が好ましい。特に、塩化銀感光材料を用いると、現像液中への臭素イオンの放出がないので、臭素イオンの不均一分散による現像ムラを生じ難いので好ましい。またハロゲン化銀粒子としては球状、立方体、8面体、菱12面体、14面体などであり、高感度感光材料には平板状（好ましくはアスペクト比5～20）が好ましい。これらの粒子は均一な相からなる粒子であっても多層構造からなる粒子であってもよい。さらに、表面潜像型粒子でも内部潜像型粒子であってもよい。粒子サイズ分布としては多分散でも単分散（好ましくは標準偏差／平均粒子サイズ $\leq 15\%$ ）でもよいが後者の方が好ましい。これらのハロゲン化銀粒子は単独で用いてもよいが目的に応じて混合して用いることができる。

上記写真乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー（RD）vol. 176 Item No 17643（I、II、III）項（1978年12月）に記載された方

法により調製することができる。

また、乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用できる。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー第176巻、No 17643（1978年12月）および同第187巻、No 18716（1979年11月）に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示す。

さらに、使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、後掲の表に記載箇所を示した。

添加剤種類	R D17643	R D18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤	同上	同上
3 分光増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 強色増感剤	同上	同上
5 増白剤	24頁	同上
6 かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄
7 カプラー	25頁	同上
8 有機溶媒	25頁	同上
9 光吸収剤、 フィルター染料	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄
10 紫外線吸収剤	同上	同上
11 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
12 色相画像安定剤	25頁	同上
13 硬膜剤	26頁	651頁左欄
14 バインダー	26頁	同上
15 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
16 塗布助剤、表面 活性剤	26～27頁	同上
17 スタチック防止剤	27頁	同上

カラー感光材料には、種々のカラーカプラーを含有させることができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) Ⅷ 17643、Ⅷ-C~Gに記載された特許に開示されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色（すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン）を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述 RD 17643、Ⅷ-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のを好ましく使用できる。

使用できるイエローカプラーとしては、公知の酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 $\alpha$ -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

使用できるマゼンタカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性の、5-ピラズロン系およびピ

ラゾアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラズロン系カプラーは3-位がアリアルミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましい。

使用できるシアンカプラーとしては、疎水性で耐拡散性のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、好ましくは酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。また湿度および温度に対し堅牢なシアン色素を形成しうるカプラーは、好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第 3,772,002号に記載されたフェノール核のメタ位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラー、2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラー、欧州特許第 161626A号に記載の5-アミドナフトール系シアンカプラーなどである。

発色色素が適度に拡散性を有するカプラーを併

用して粒状性を改良することができる。このようなカプラーは、米国特許第 4,366,237号などにマゼンタカプラーの具体例が、また欧州特許第 96570号などにはイエロー、マゼンタもしくはシアンカプラーの具体例が記載されている。

色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第 3,451,820号などに記載されている。ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、米国特許第 4,367,282号などに記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD 17643、Ⅷ~F項に記載された特許のカプラーが有用である。

本発明で処理される感光材料には、現像時に画像状に造像剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放出するカプラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第

2,097,140号、同第2,131,188号に記載されている。

その他、特開昭 60-185950などに記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、欧州特許第 173302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラーなどを使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

ハロゲン化銀感光材料を現像処理するにあたり、本発明により補充する現像液を2つにわけ、現像主薬を主として含有する第1現像補充液を複数の現像槽の第1槽に補充し、後段の槽にアルカリ剤を主とする第2現像補充液を補充して最終槽の液のpHを上昇させると、感度の低下を有効に防止でき、かつ現像カブリを生じることがない現像処理方法が提供される。

次に実施例により本発明を説明する。



(8)

## 実施例 1

ゼラチン水溶液中に臭化カリウムおよび沃化カリウムと硝酸銀を激しく攪拌しながら添加し、平均粒径  $1.2 \mu\text{m}$  の厚い板状の沃臭化銀乳剤 ( $\text{AgI} = 8$  モルパーセント) を調製した。その後、通常の沈澱法により水洗し、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを用いて金増感および硫黄増感法により化学増感を行ない、安定剤として 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを加えて感光性沃臭化銀乳剤 A を得た。乳剤 A と同じようにして (ただし温度を下げて) 平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  の厚板状の沃臭化銀乳剤を調製し、乳剤 A と同じように化学増感し、安定剤を添加して乳剤 B を得た。

これらの乳剤 A および B を使用して、トリアセチルセルロース支持体上に以下の層を順に設置した感光材料を作成した。

## 第 1 層 (乳剤層)

## 乳剤 B

バインダー : ゼラチン  $8.5\text{g}/\text{m}^2$

マット剤 : ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ  $3 \mu\text{m}$ )

$0.13\text{mg}/\text{m}^2$

こうして得られた感光材料を以下に示すような現像液と次の組成の定着液を使って 1 槽からなる現像槽を使用して現像処理した。タンク液の 3 倍補充されるまでランニングした (処理 A)。

## 現像液組成

№	成分	母液	補充液
1	亜硫酸ナトリウム	40 g	60 g
2	ジエチレントリアミン五酢酸	1 g	1.2 g
3	ホウ砂・ $5\text{H}_2\text{O}$	15 g	18 g
4	ハイドロキノン	6 g	7.2 g
5	3-ピラゾリドン	0.27 g	0.32 g
6	無水チオ硫酸ナトリウム	0.60 g	0.6
7	臭化ナトリウム	1.0 g	—
8	グルタルアルデヒド	7 g	8.4 g
9	5-ニトロインダゾール	0.2 g	0.24 g
10	$\text{NaOH}$	5.0 g	8.3 g

水を加えて 1 l

pH9.78      pH9.96

塗布銀量 :  $3.9\text{g}/\text{m}^2$   
 塗布助剤 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$   
 ポリ-p- スチレンスルホネート  
 ポタシウム塩  $1\text{mg}/\text{m}^2$

## 第 2 層 (乳剤層)

## 乳剤 A

バインダー : ゼラチン  $4.1\text{g}/\text{m}^2$   
 塗布銀量 :  $2.5\text{g}/\text{m}^2$   
 塗布助剤 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$   
 ポリ-p- スチレンスルホネート  
 ポタシウム塩  $0.8\text{mg}/\text{m}^2$   
 硬膜剤 : 2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-8-トリアジンナトリウム塩  $0.025\text{mg}/\text{m}^2$

## 第 3 層 (表面保護層)

バインダー : ゼラチン  $0.7\text{g}/\text{m}^2$   
 塗布助剤 : N-オレオイル-N-メチルタウリルナトリウム塩  $0.2\text{mg}/\text{m}^2$

## 定着液 (補充液と母液は同じ組成)

チオ硫酸アンモニウム (無水)  $200\text{g}$   
 亜硫酸ナトリウム (無水)  $15\text{g}$   
 酢酸 (28% 液)  $55\text{ml}$   
 ホウ酸  $7.5\text{g}$   
 カリ明パン  $15\text{g}$   
 水を加えて  $1\text{l}$

## 処理条件

補充量\*

現像	24℃	3分	30ml
定着	24℃	3分	30ml
水洗	15~25℃	10分	50ml

\*感光材料  $135 \times 38\text{mm}$  当り。又、感光材料  $135 \times 38\text{mm}$  当たり現像液の持ち出し量は  $4.0\text{ml}$  である。

## 本発明の処理 B~D

下記の現像液を用いて、現像を行った。尚、定着と水洗は処理 A と同様に行った。

次の 2 つの現像液を調製した。

第1現像補充液：成分1～5及び8～9に水を加えて900mlとした(pH9.21)。

第2現像補充液：成分6及び10に水を加えて100mlとした(pH13.6)。

#### 処理B

前記1～10までの成分を含む現像液を第1図に示す現像処理槽の全てに入れ、第1現像補充液を現像の第1槽に、第2現像補充液を現像の第3槽に補充し、それぞれのオーバーフロー液を第2槽に流入させ、第2槽のオーバーフローを室外へオーバーフローさせた。尚、第1～第3槽それぞれの処理時間は1分である。

#### 処理C

第2図に示す現像槽を使用し、第1槽のオーバーフローを第2槽へ、第2槽のオーバーフローを第3槽に入れた以外は、処理Bの方法を行った。尚、第1槽での処理時間は30秒、第2～第3槽それぞれの処理時間は1分30秒である。

#### 処理D

第3図に示す現像槽を使用し、第1槽のオーバ

(9) フローを第2槽へ、第2槽のオーバーフローを第3槽へ、第4槽のオーバーフローを第3槽へ、そして第3槽から排液を取り出した以外は処理Bの方法を行った。尚、第1～第3槽それぞれの処理時間は45秒である。

センチメートルで得られた結果を表-1に示す。尚、表中、比率は方法AのS/Nを1としたときの比率である。

表-1

方 法	相対感度 (S)	Dmin (N)	S/N比	比率
A (比 較)	1.00	0.20	5.0	1
B (本発明)	1.23	0.17	7.24	1.45
C ( " )	1.09	0.16	6.81	1.36
D ( " )	1.03	0.15	6.87	1.37

表-1の結果から本発明の方法によれば、感度低下がなく現像カブリが抑えられ、かつS/N比が向上する(1.3～1.5倍)ことがわかる。

#### 実施例2

実施例1で用いた現像液(母液)と同じ成分を使用して次の補充液を調製した。

成分No	第1現像補充液	第2現像補充液
1	40g	20g
2	0.6g	0.6g
3	10g	8g
4	7.2g	—
5	0.32g	—
6	0.3g	0.3g
7	—	—
8	8.4g	—
9	0.24g	—
10	1.0g	7.3g
水を加えて	800ml	200ml
	pH9.32	pH13.1

#### 処理E

第4図に示す4槽からなる現像槽を使用し、第

1槽に第1現像補充液に補充し、第3槽に第2現像補充液を補充した。尚、第1～4槽それぞれにおける処理時間は45秒である。これ以外の条件は、実施例1と同様にランニングし、3倍補充後の写真性を比較した。

#### 処理F

第4図に示す4槽からなる現像槽を使用し、第1槽に第1現像補充液に補充し、第4槽に第2現像補充液を補充し、第4槽のオーバーフローを第3槽へ導入し、第3槽から排液を取り出した。尚、第1～4槽それぞれにおける処理時間は45秒である。これ以外の条件は、実施例1と同様にランニングし、3倍補充後の写真性を比較した。

結果を表-2に示す。

表-2

処理方法	S	N	S/N	比率
A (比 較)	1.00	0.20	5.0	1
E (本発明)	1.41	0.18	7.83	1.57
F ( " )	1.29	0.17	7.59	1.52

表-2から明らかなように、本発明の方法E又はFによれば、実施例1に記載の方法と同様にS/N比が向上することがわかる。

### 実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に、以下に示す層構成の多層印刷紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

#### 〈第一層塗布液調製〉

イエローカブラー (E x Y-1) 19.1 g および色像安定剤 (Cpd-1) 4.4 g に酢酸エチル 27.2 cc および高沸点溶媒 (Solv-1) 7.7 cc (8.0 g) を加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8 ccを含む10%ゼラチン水溶液18.5 ccに乳化分散させた。この乳化分散物と乳剤EM7及びEM8とを混合溶解し、以下の組成になるようゼラチン濃度を調節し第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩

溶媒 (Solv-1) . . . . . 0.35

#### 第二層 (混色防止層)

ゼラチン . . . . . 0.99

混色防止剤 (Cpd-3) . . . . . 0.08

#### 第三層 (緑感層)

増感色素 (E x S-2, 3) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM9) . . . . . 0.12

増感色素 (E x S-2, 3) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM10) . . . . . 0.24

ゼラチン . . . . . 1.24

マゼンタカブラー (M-19) . . . . . 0.39

色像安定剤 (Cpd-4) . . . . . 0.25

色像安定剤 (Cpd-5) . . . . . 0.12

溶媒 (Solv-2) . . . . . 0.25

#### 第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン . . . . . 1.60

紫外線吸収剤 (Cpd-6 / Cpd-7 /

Cpd-8 = 3 / 2 / 8 : 重量比) . . 0.70

を用いた。

また、増粘剤としては (Cpd-2) を用いた。

#### 〈層構成〉

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g / m<sup>2</sup>) を表わす。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表わす。

#### 支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>) と青味染料を含む。〕

#### 第一層 (青感層)

増感色素 (E x S-1) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM7) . . . . . 0.15

増感色素 (E x S-1) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM8) . . . . . 0.15

ゼラチン . . . . . 1.86

イエローカブラー (E x Y-1) . . . 0.82

色像安定剤 (Cpd-2) . . . . . 0.19

混色防止剤 (Cpd-9) . . . . . 0.05

溶媒 (Solv-3) . . . . . 0.42

#### 第五層 (赤感層)

増感色素 (E x S-4, 5) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM11) . . . . . 0.07

増感色素 (E x S-4, 5) で分光増感

された単分散塩臭化銀乳剤

(EM12) . . . . . 0.16

ゼラチン . . . . . 0.92

シアンカブラー (E x C-1) . . . . 1.46

シアンカブラー (E x C-2) . . . . 1.84

色像安定剤 (Cpd-7 / Cpd-8 /

Cpd-10 = 3 / 4 / 2 : 重量比) . . 0.17

分散用ポリマー (Cpd-11) . . . . 0.14

溶媒 (Solv-1) . . . . . 0.20

#### 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン . . . . . 0.54

紫外線吸収剤 (Cpd-6 / Cpd-8 /

Cpd-10 = 1 / 5 / 3 : 重量比) . . 0.21

・ 溶媒 (Solv - 4) . . . . . 0.08

## 第七層 (保護層)

ゼラチン . . . . . 1.33

ポリビニルアルコールのアクリル

炭性共重合体 (炭性度 17%) . . . 0.17

流動パラフィン . . . . . 0.03

また、この時、イラジエーション防止用染料としては、(Cpd-12、Cpd-13)を用いた。

更に各層には、乳化分散剤、塗布助剤として、アルカノールXC (Dupont社)、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、コハク酸エステル及びMagesax F-120 (大日本インキ株式会社製)を用いた。ハロゲン化銀の安定化剤として、(Cpd-14、15)を用いた。

使用した乳剤の詳細は以下の通りである。

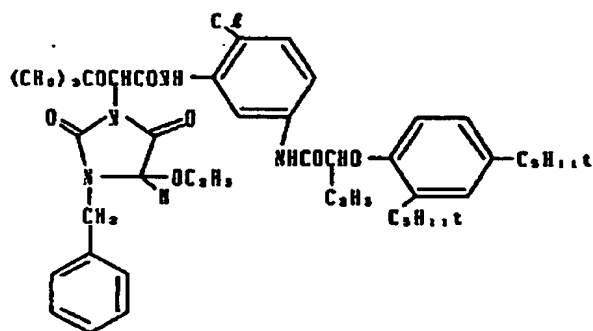
(11)

乳剤名	形状	粒子径 ( $\mu$ )	Br含量 (mol%)	変動 係数*
EM 7	立方体	1.1	1.0	0.10
EM 8	立方体	0.8	1.0	0.10
EM 9	立方体	0.45	1.5	0.09
EM10	立方体	0.34	1.5	0.09
EM11	立方体	0.45	1.5	0.09
EM12	立方体	0.34	1.6	0.10

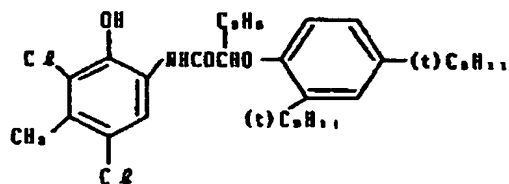
$$\text{* 粒子の分布を表わす} = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均サイズ}}$$

使用した化合物の構造式は以下の通りである。

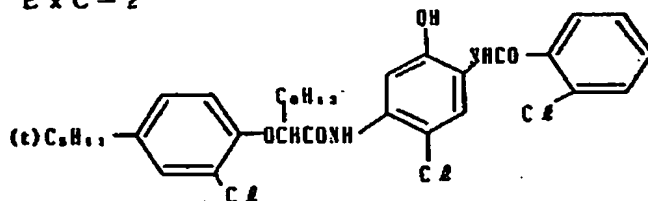
Ex Y-1



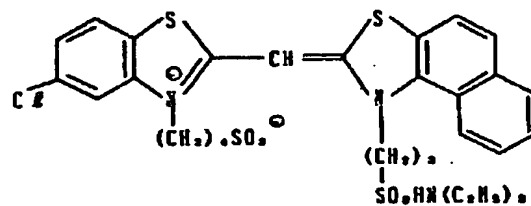
Ex C-1



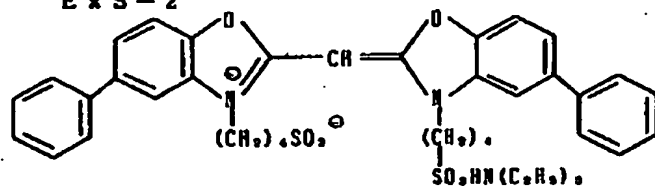
Ex C-2



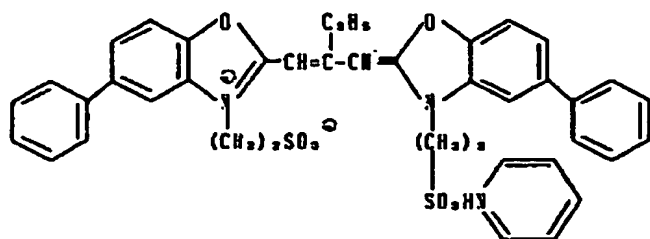
Ex S-1



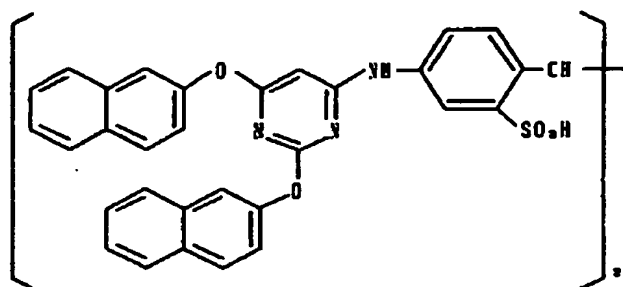
Ex S-2



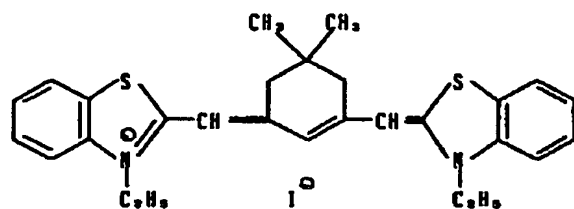
Ex S - 3



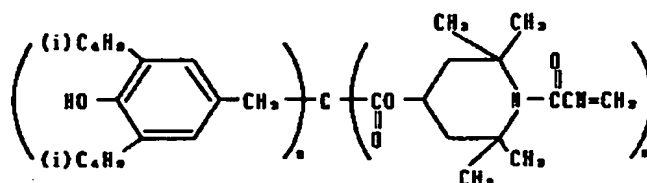
Ex S - 5



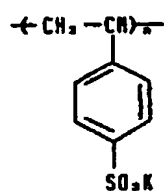
Ex S - 4



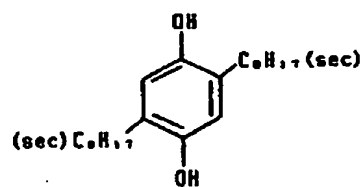
Cpd - 1



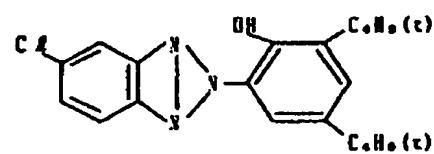
Cpd - 2



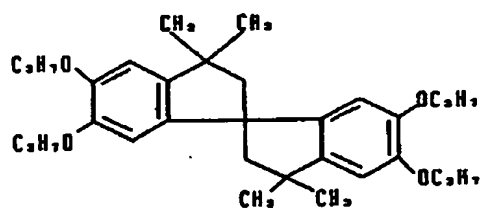
Cpd - 3



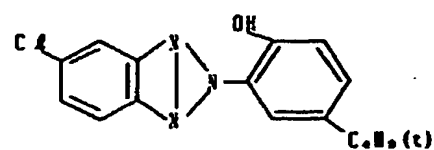
Cpd - 6



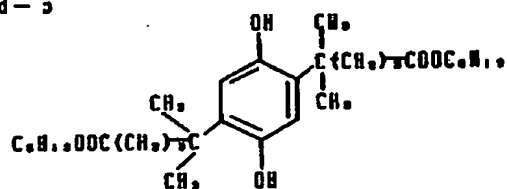
Cpd - 4



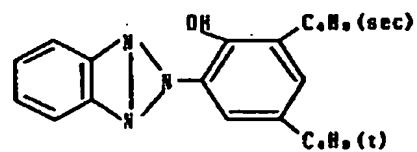
Cpd - 7



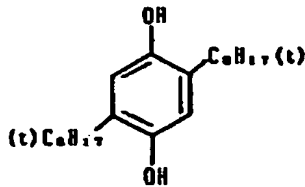
Cpd - 5



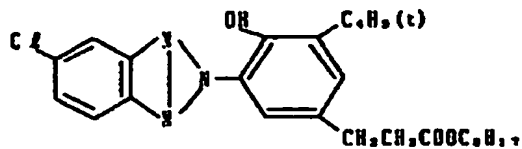
Cpd - 8



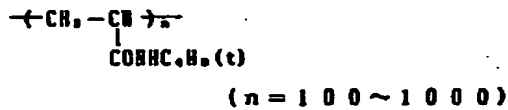
Cpd-9



Cpd-10

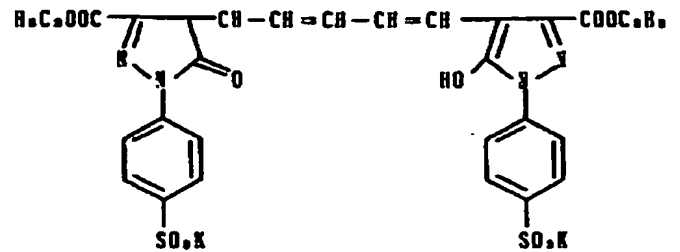


Cpd-11

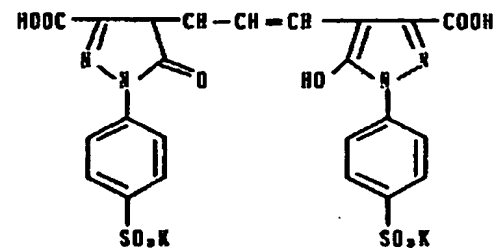


(13)

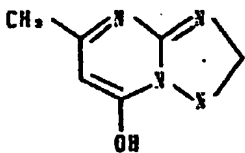
Cpd-12



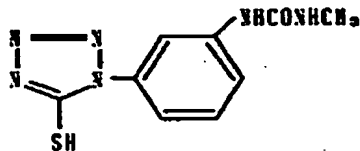
Cpd-13



Cpd-14



Cpd-15



- Solv-1 ジブチルフタレート  
 Solv-2 トリオクチルホスフェート  
 Solv-3 トリノニルホスフェート  
 Solv-4 トリクレジルホスフェート

上記感光材料を現像露光後、ペーパー処理機を用いて、下記処理工程にてカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ライニングテスト)を行った。尚、現像処理槽として、第5図に示す2槽からなる処理槽を用い、補充液を第1槽に補充した。第1槽のオーバーフローは第2槽に導入され、第2槽から排液を取り出した。

## 処理法G (比較例)

処理工程	温度	時間	補充量	タンク容量
カラー現像	43℃	30秒	161ml	17ℓ
漂白定着	36~40℃	30秒	161ml	17ℓ
リンス ①	30~37℃	30秒	—	10ℓ
リンス ②	30~37℃	30秒	—	10ℓ
リンス ③	30~37℃	30秒	360ml	10ℓ
乾燥	70~80℃	60秒		

感光材料1㎡あたり

(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
1. 水	800ml	800ml
2. エチレンジアミン-N,N,N,N- テトラメチレンホスホン 酸	1.5g	1.5g
3. トリエチレンジアミン(1,4- ジアザビシクロ[2.2.2] オクタン)	5.0g	5.0g
4. 塩化ナトリウム	1.4g	—

(14)

5. 炭酸カリウム	25g	25g
6. N-エチル-N-(β-メタンスル ホンアミドエチル)-3-メチル -4-アミノアニリン硫酸塩	7.5g	10.5g
7. ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g	6.0g
8. 蛍光増白剤(4,4'-ジアミノ スチルベン系)	2.0g	2.5g
9. 10% NaOH液	12.1ml	21.3ml
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH(25℃)	10.35	10.75
漂白定着液 (タンク液と補充液は同じ)		
水		400ml
チオ硫酸アンモニウム(70%)		100ml
亜硫酸ナトリウム		17g
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)		55g
アンモニウム		
エチレンジアミン四酢酸二ナト リウム		5g
臭化アンモニウム		40g
氷酢酸		9g

水を加えて 1000ml  
pH(25℃) 5.40  
リンス液 (タンク液と補充液は同じ)  
イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々  
3ppm 以下)

上記カラー現像液 (母液) と同じ成分を使用し  
て次の補充液を調製した。

成分No	A	B	C	D
2	1.5	—	1.5	—
3	5.0	—	3.0	2.0
4	—	—	—	—
5	—	25	10	15
6	10.5	—	8.5	2.0
7	6.0	—	3.0	3.0
8	2.5	—	2.5	—
9	—	21.3	5	16.3
水を加えて	800ml	200ml	800ml	200ml
pH	8.93	12.93	10.08	12.67

#### 処理P

第5図に示す現像処理槽を使用し、第1槽に補充液Aを補充し、第2槽に補充液Bを補充し、実施例1と同様にランニング処理し性能を評価した。尚、第1槽と第2槽での処理時間はそれぞれ15秒である。

#### 処理Q

第5図に示す現像処理槽を使用し、第1槽に補充液Cを補充し、第2槽に補充液Dを補充し、実施例1と同様にランニング処理し性能を評価した。尚、第1槽と第2槽での処理時間はそれぞれ15秒である。

#### 処理R

第6図に示す現像処理槽を使用し、第1槽に補充液Cを補充し、第2槽に補充液Dを補充し、実施例1と同様にランニング処理し性能を評価した。尚、第1槽と第2槽での処理時間はそれぞれ20秒と10秒である。

尚、写真特性測定の間略の為GLの濃度値のみデータ化した。結果を表-3に示す。

表-3

方法	S	N	S/N比	比率
処理法G (従来)	1.0	0.29	3.45	1
処理法P	0.98	0.20	4.90	×1.42
処理法Q	1.15	0.21	5.48	×1.59
処理法R	1.18	0.21	5.52	×1.6

表-3の結果から明らかなように、本発明の方法P～Rによれば、従来法に較べてS/N比が1.4～1.6倍向上していることがわかる。

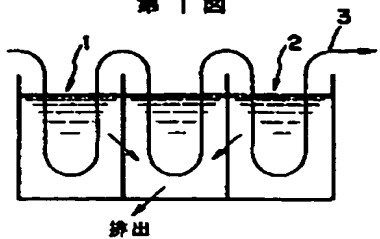
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図は、本発明の現像処理を行うための現像槽の概略を示す。

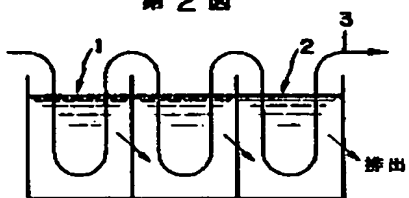
図中、1は第1現像補充液、2は第2現像補充液、3は処理される感光材料を示す。

(15)

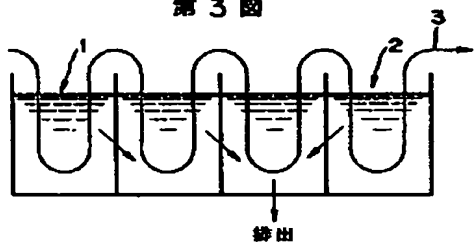
第 1 圖



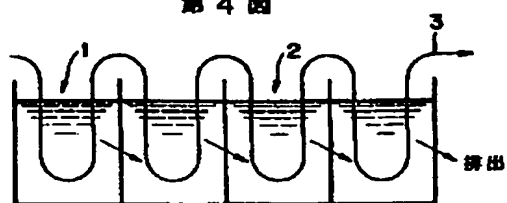
第 2 圖



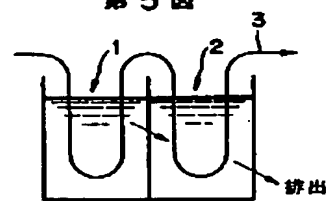
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

